

特許公報 (4)



出願日 1974年12月20日 出願号 534953
アメリカ合衆国 1974年12月20日 534953

① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 出

(4000円) 昭和50年12月20日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称
光導電性記録要素

2. 特許請求の範囲に記載された発明の図 1

3. 発 明 者

住所 アメリカ合衆国、ニューヨーク、ロチェスター、
グリーンアヴェニュー ロード 192

氏名 ノーマン シェフレイ ルー (外 2 名)

4. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国、ニューヨーク、ロチェスター、
スタイト ストリート 343

名称 イーストマン コダック カンパニー (外 2 名)

代表者 ダブリュー・ビー・ヒル

国籍 アメリカ合衆国

5. 代 理 人

住所 東京都港区芝罘町13番地 静光虎ノ門ビル

電話 504-0721

氏名 弁護士 (6579) 青 木 間 (外 2 名)

①特開昭 51-93224

③公開日 昭51. (1976) 8.16

②特願昭 50-152719

②出願日 昭50. (1975) 12. 20

審査請求 未請求 (全18頁)

庁内整理番号

6715 46

6532 44

②日本分類

103 K11

16 D2

① Int. Cl.

G03G 5/061

C07C 87/50

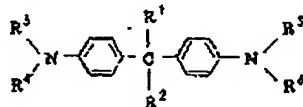
明 細 書

1. 発明の名称

光導電性記録要素

2. 特許請求の範囲

光導電性の記録要素であつてそれに含まれる少なくとも1つの光導電性層が電気絶縁性の重合体バインダ、有機光導電体、そして任意に光導電体用の増感剤から構成されてなる光導電性記録要素において、前記光導電性層は有機光導電体として次の一般式により表わされるポリアリーラルカン化合物：



(上式において、R¹及びR²は互いに同一もしくは異なつていてもよく、それぞれ独立している場合には①炭素を表わすかあるいは②炭素原子1～18個を有する非置換もしくは置換のアルキル基を表わし、前記置換アルキル基はアルコキシ基、

アリーラルオキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、アリーラル基、アルキルアミノ基、アリーラルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン及びアシル基からなる群から選ばれた置換基を有しているかあるいは③非置換のアリーラル基もしくはアルキルオキシ基、アリーラルオキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルキルアミノ基、アリーラルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン、アルキル基及びアシル基からなる群から選ばれた置換基を有する置換されたアリーラル基を表わし、一方合併している場合にはシクロアルキル環中に3～10個の炭素原子を有するシクロアルキル基を完成するのに必要な飽和の炭素原子を表わし、

R³、R⁴、R⁵及びR⁶は互いに同一もしくは異なつていてもよく、それぞれ前記R¹及びR²の環で定義されているような非置換もしくは置換のアリーラル基を表わし、そして

R⁷及びR⁸は互いに同一もしくは異なつていてもよく、それぞれ炭素、アルキルオキシ基、アリーラルオキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルキ

ルアミノ基、アリールアミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン、アルキル基又はアシル基を有する)を含有していることを特徴とする光導電性記録要素。

3. 発明の詳細な説明

この発明は電子写真に関し、さらに詳しく述べると光導電性を有している絶縁組成物及び要素に関する。

ゼログラフイー方式は、米国特許第 2 2 9 7 6 9 1 号明細書においてカールソン (Carlson) が開示しているように、絶縁材料のコーティングを支持している支持体材料を含んでなる電子写真要素を使用することであり、その絶縁材料の電気抵抗は像状露光を行なっている間にその材料が受光する入射した電磁波放射線の強度に応じて変動する。この要素、一般には光導電性要素と呼ばれる、は適当な期間にわたってそれを暗所で保管した後にはまず最初に、一般に暗所において、均一な表面電荷を行与する。引き続いてこの要素を活性放射線のパターンに露光する。ここで

導電性材料が使用されている。現今の文書複写プロセスにおいては例えば適当な支持体上に沈積せしめられたセレンの蒸気及びセレン合金の蒸気、そして樹脂状のフィルム形成性バインダ中に保持せしめられた光導電性酸化亜鉛の粒子に広汎な用途が見出されている。

電子写真法が導入されて以来、非常に多くの有機化合物もまたその光導電性に関して調査されてきた。結果として、非常に多数の有機化合物はある程度光導電性を保有するということが知られるに至っている。多くの有機化合物は有効レベルの光導電性を呈示し、そのために光導電性組成物中に配合せしめられた。これらの有機光導電体のなかには米国特許第 3 1 8 0 7 3 0 号 (1965 年 4 月 27 日発行) に記載されているようなトリフェニルアミンの一部、そして例えば米国特許第 3 2 7 4 0 0 0 号 (1966 年 9 月 20 日発行)、同第 3 5 4 2 5 4 7 号 (1970 年 11 月 24 日発行)、同第 3 5 4 2 5 4 4 号 (1970 年 11 月 24 日発行) ならびに Reile の米国特許第

特開 昭 51-93224 (2)

使用する活性放射線は、放射線パターンの各部分に含まれる相対的なエネルギーに応じてこの表面電荷の電位をいろいろに低下させる効果をもっている。表面電荷の差、すなわち、電子写真要素上に残存している静電像、は引き続いてその表面を導電な有機型マーキング材料と接触せしめることによつて可視化することができる。このようなマーキング材料、換言すると、トナー、はそれが乾燥用の液体中に含まれているかあるいは乾燥キヤリヤー上に担持されているかに拘らず、所望とする荷電パターンあるいは放電パターンのいずれか一方に従つて露光済みの表面上に沈積せしめることができる。沈積せしめられたマーキング材料は次に例えば熱、圧力、溶媒蒸気などのような公知な手法によつて露光要素の表面に永久的に固定することができる。さもなければ第 2 の要素に転写した後で同じようにその要素上に固定することができる。同じように、静電荷のパターンを第 2 の要素に転写し、そこで現像を実施することもできる。電子写真要素を製造するに当つては多量の光

3 6 1 5 4 0 2 1 号 (1971 年 10 月 26 日発行) 及び同第 3 8 2 0 9 8 9 号 (1974 年 6 月 28 日発行) に記載されているようなアリールアルカン化合物が含まれている。

望ましい電子写真特性を有している光学的に透明な有機光導電体含有要素は特に電子写真の分野において有効である。このような電子写真要素は必要に応じて透明な基材を通して露光することができ、従つて装置の設計において融通性をもたせられる。このような組成物は、運送を支持体の上にフィルムあるいは層として塗布した場合にもまた再使用可能な要素を提供する。すなわち、先に形成された露像からの残留トナーを転写及び(又は)クリーニングによつて取り除いてしまつた後、引き続いて画線を形成せしめるために再びその要素を使用することができる。これまでは、電子写真層を形成するために光導電性組成物中に配合するためのいろいろな化合物を選択することは一般に経験的に化合物毎に選択を行うことを苦痛に思はれてきた。

高感度の“不均質”、“すまわり”集合“多相光導電体”系はウィリアム・ライト (William A. Light) によつて開示されたものであり、この系に従うと先行技術にみられた問題の多くを解消することができる。このような集合光導電体組成物は(以下に参照するように)1971年10月26日に発行された米国特許第3615414号の主題を構成するものである。この米国特許に開示されている添加剤はそれを使用して調製された光導電性要素において望ましい電子写真特性が显示されたことの要因をなしている。特に、これらの添加剤と一緒に有機光導電体を使用した場合にはそれらの光導電体の多くにおいて感度の増加が認められるとわることが判明している。

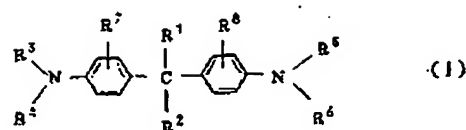
この発明に従うと、次のような一般式により表わされるポリアリーールアルカン化合物を含んでなる有機光導電性組成物がもたらされる。

以下...

この発明の1つの態様に従うと、前記一般式(I)により表わされるポリアリーールアルカン化合物の1つもしくはそれ以上は先に述べたタイプの多相集合光導電体組成物の逐量重合体相中で有機光導電体として使用することができ、それにより集合光導電体組成物の白色光感度及び熱安定性を伸ばすことができる。

この発明のもう1つの態様に従うと、前記一般式(I)により表わされるポリアリーールアルカン化合物の1つもしくはそれ以上は“集合体”を含有していない“有機光導電性要素”組成物中、例えば一般式(I)により表わされる1つもしくはそれ以上のポリアリーールアルカン化合物の固体溶液及び集合体バインダを含んでなる均質の有機光導電性組成物中で有機光導電体として使用し得るということが判明した。

前記一般式(I)で述べたものに一致しないけれども多少それに似かよつてゐる化学構造を有するいろいろなポリアリーールアルカン化合物は有機光導電性組成物において有効性を発揮するということ



(上式において、R¹及びR²は互いに同一もしくは異なつていてもよく、それぞれ独立している場合には水素、アリーール基及びアルキル基を表わし、これには置換アリーール基及びアルキル基も含まれ、一方合体している場合にはシクロアルキル基を完

成するに必要な飽和炭素原子を表わし、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は互いに同一もしくは異なつていてもよく、それぞれ置換アリーール基を含めたアリーール基を表わし、そして

R⁷及びR⁸は互いに同一もしくは異なつていてもよく、それぞれ水素、アルキルオキシ基、アリーールオキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルキルアミノ基、アリーールアミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン、アルキル基及びアシル基を表わす)

とが公知文献等に開示されている。このような公知文献に述べられている物質のなかでも特に代表的なものは例えば米国特許第3542547号(1970年11月24日発行)に開示されているような化合物である。さらに、前記一般式(I)のポリアリーールアルカン化合物に多少似かよつてゐるけれども米国特許第3542547号に示されているポリアリーールアルカン化合物よりもそれに近くないその他の非ポリアリーールアルカン系の化合物はまた有機光導電性組成物中において有効であるということも公知文献中に記載されている。例えば、カナダ特許第914699号(1972年11月14日発行)及び米国特許第3387973号(1968年5月11日発行)、そして米国特許第3615402号及び同第3620989号に示されている化合物を参照されたい。

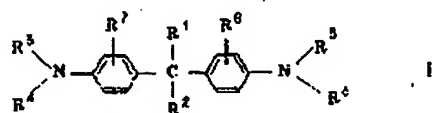
この発明に従うと、ここに記載するような光導電体は米国特許第3542547号に記載されてゐるようなそれに関連する光導電体に較べて実質的に改良された電気的スピード(感度)を保有す

るということが判明した。これに付随して判明したところによると、この発明の光導電体はカナダ特許第914699号や米国特許第3613402号及び同第3820989号に記載されているようなそれに関連する光導電体と比較して有機光導電組成物の熱安定性を一段と高める性質を保有している。

前記一般式(II)で述べたものに若干似かよっているその他のポリアリーールアルカン化合物、例えば4,4'-テトラメチルジアニノジフェニルメタンの少量は酸化亜鉛の光導電性組成物に関して化学的活性化剤として、すなわち増感剤として有効性を発揮するということが公知文献、例えば英国特許第1141666号(1969年1月29日発行)に記載されている。しかしながら、この英国特許第1141666号には、前記一般式(II)を有する化合物は有機光導電性組成物中、すなわち、例えば酸化亜鉛のようは無機光導電体を全然含まない光導電性組成物中で有機光導電体として有効であるという教示あるいは提案を少しも認めることが

特許 昭51-93224 (4)
できない。さらに、前記一般式(II)により表わされる有利な有機光導電性化合物を含有するこの発明の有機光導電性化合物は、この発明で使用する好ましい有機光導電性化合物の代りに英国特許第1141666号の“酸化亜鉛増感剤”化合物、すなわち、4,4'-テトラメチルジアニノジフェニルメタンを使用した場合に有機光導電性組成物中で得られるものよりも一層高められた熱安定性を呈示するということが判明した。

この発明の好ましい光導電体は下記のような一般式を有することを特徴としている。



上式において、 R^1 及び R^2 は互いに同一もしくは異なつていてもよく、それぞれ独立している場合には水素、アルキル基又はアリーール基を表わし、これにはまた置換されたアルキル基又はアリーール

基も含まれ、一方合併している場合にはシクロアルキル環中に3~10個の炭素原子、好ましくは5~7個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のシクロアルキル基を完成するに必要を飽和の炭素原子を挟み、

R^3 , R^4 , R^5 及び R^6 は互いに同一もしくは異なつていてもよく、それぞれ非置換もしくは置換のアリーール基を表わし、そして

R^7 及び R^8 は互いに同一もしくは異なつていてもよく、それぞれ水素、アルキルオキシ基、アリーールオキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルキルアミノ基、アリーールアミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン、アルキル基、及びアシル基を表わす。

通常、 R^1 及び R^2 は以下に列挙するようなアルキル基あるいはアリーール基の1つを表わす。

1. 炭素原子1~18個を有するアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、オクチル基、ドデシル基など。なお、これには下記のような炭素原子1~18個

を有する置換されたアルキル基も含まれる。

- a) アルコキシアルキル基、例えばエトキシプロピル基、メトキシブチル基、プロポキシメチル基など。
- b) アリーールオキシアルキル基、例えばフェノキシエチル基、ナフトキシメチル基、フェノキシベンチル基など。
- c) アミノアルキル基、例えばアミノブチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基など。
- d) ヒドロキシアルキル基、例えばヒドロキシプロピル基、ヒドロキシオクチル基など。
- e) アルアルキル基、例えばベンジル基、フェネチル基など。
- f) アルキルアミノアルキル基、例えばメチルアミノプロピル基、メチルアミノエチル基など。これにはまたジアルキルアミノアルキル基、例えばジエチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ジプロピルアミノオクチル基など、も含まれる。
- g) アリーールアミノアルキル基、例えばフェニ

ルアミノアルキル基、ジフェニルアミノアルキル基、N-フェニル-N-エチルアミノベンチル基、N-フェニル-N-エチルアミノヘキシル基、ナフチルアミノアルキル基など。

h) ニトロアルキル基、例えばニトロブチル基、ニトロエチル基、ニトロベンチル基など。

i) シアノアルキル基、例えばシアノプロピル基、シアノブチル基、シアノエチル基など。

j) ハロアルキル基、例えばクロロメチル基、ブロモベンチル基、クロロオクチル基など。

k) 下記の一様式により表わされるアシル基で置換されたアルキル基。



上式において、Rはヒドロキシ基、水素、アリール基、例えばフェニル基、ナフチル基など、炭素原子1~8個を有する低級アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基など、置換アミノ基、例えばジ-低級アルキル-アミノ基を含めたアミノ基、炭素原子1~8個を有する低級アル

コキシ基、例えばブトキシ基、メトキシ基など、アリールオキシ基、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基などを表わす。

2. アリール基、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基など、これには例えば下記のような置換されたアリール基も含まれる。

a) アルコキシアリール基、例えばエトキシフェニル基、メトキシフェニル基、プロポキシナフチル基など。

b) アリールオキシアリール基、例えばフェノキシフェニル基、ナフトキシフェニル基、フェノキシナフチル基など。

c) アミノアリール基、例えばアミノフェニル基、アミノナフチル基、アミノアントリル基など。

d) ヒドロキシアリール基、例えばヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ヒドロキシアントリル基など。

e) ビフェニル基。

f) アルキルアミノアリール基、例えばメチル

アミノフェニル基、メチルアミノナフチル基など。これにはまたジアルキルアミノアリール基、例えばジエチルアミノフェニル基、ジプロピルアミノフェニル基なども含まれる。

g) アリールアミノアリール基、例えばフェニルアミノフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基、N-フェニル-N-エチルアミノフェニル基、ナフチルアミノフェニル基など。

h) ニトロアリール基、例えばニトロフェニル基、ニトロナフチル基、ニトロアントリル基など。

i) シアノアリール基、例えばシアノフェニル基、シアノナフチル基、シアノアントリル基など。

j) ハロアリール基、例えばクロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロナフチル基など。

k) アルカリール基、例えばトリル基、ニチルフェニル基、プロピルナフチル基など。

l) 下記のような一様式を有するアシル基で置換されたアリール基。



上式において、Rはヒドロキシ基、水素、アリール基、例えばフェニル基、ナフチル基など、置換されたアミノ基、例えばジ-低級アルキル-アミノ基も含めたアミノ基、炭素原子1~8個を有する低級アルコキシ基、例えばブトキシ基、メトキシ基など、アリールオキシ基、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基など、炭素原子1~8個を有する低級アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など、を表わす。

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は通常前記 R^1 及び R^2 の項で定義したようなアリール基を表わす。

R^7 及び R^8 は、通常、 R^1 及び R^2 が水素以外のものを表わす場合には水素を表わす。

R^1 及び R^2 が合体していて置換されたシクロアルキル環を形成している場合にはそれらの置換基の代表的なものは環状であるかあるいは分岐鎖を有するものであつて環中に含まれる炭素原子の数が1~10個、好ましくは1~4個である脂肪族基である。このような置換基のなかでも特に一般的なもののは前記 R^1 及び R^2 の項に引出した一連の

置換及び非置換のアルキル基のなかに含まれるような脂肪族基である。

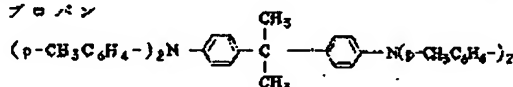
ここに記載する一般的な部類の光導電性化合物に属する代表的な化合物は下記の第1表に掲出するような物質を包含する。

第 1 表

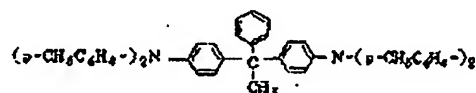
(I) 1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン



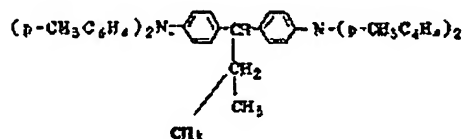
(II) 2,2-ビス(ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン



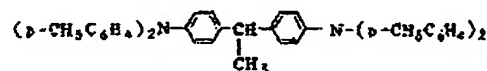
(III) 4,4'-ビス(ジ-*p*-トリルアミノ)-1,1,1-トリフェニルエタン



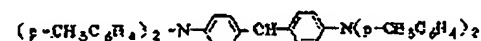
(IV) 1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-2-メチルプロパン



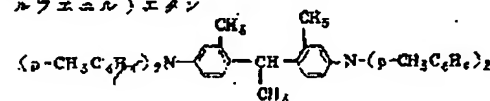
(V) 1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)エタン



(K) 1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-3-メチルブタン



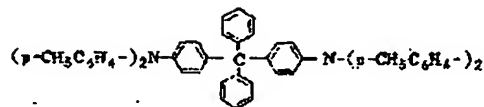
(M) 1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノ-2-メチルフェニル)エタン



以下余白

特開昭51-93224 (6)

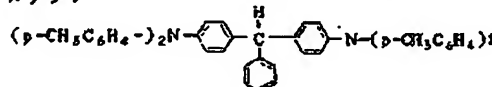
(N) 4,4'-ビス(ジ-*p*-トリルアミノ)テトラフェニルメタン



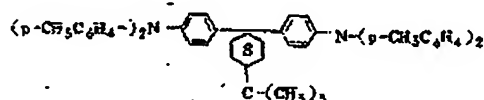
(Y) ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)メタン



(H) ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン



(W) 1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-ヒンズチルシクロヘキサン



以下余白

ここに記載する一般的な部類の光導電性化合物に属するものでありかつこの発明に従って使用するのに好ましい化合物は前記したような構造式を有するものであつて式中の R^1 及び R^2 が水素以外の基を表わし、好ましくは合併している場合に6員のシクロアルキル環を完成するに必要な飽和の炭素原子を挟み、さらに R^2 及び R^3 が水素であるような化合物を包含する。これらの化合物は有利であるけれども、その理由というのは、(i)電気的なスピードが高いこと、そして(ii)これらの化合物を含有する有機光導電性組成物から得られる若しくは向上せしめられた熱安定性、にある。

ここに記載する一般的な部類の光導電性化合物に属するものでありかつこの発明に従って使用するのに特に好ましい化合物は前記したような構造式を有するものであつて式中の R^1 及び R^2 が6員のシクロアルキル環を完成するに必要な飽和の炭素原子を挟み、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 が非置換のフェニル基を表わすかあるいは2個よりも少ないアルキル置換基を有するアルキル基で置換された

フェニル基を挟み、その場合にアルキル置換基は1個又は2個の炭素原子を含有し、さらに R^1 及び R^2 が水素であるような化合物を包含する。これらの化合物は有利であるけれども、その理由というのは、(i)それらの化合物に具なわつてゐる通常向上せしめられた熱安定性、そして(ii)これらの化合物を含有する有機光導電性組成物、特にポジティブ電モードで使用される集合光導電性組成物から得られる高速度の電気的応答、にある。

この発明の光導電性要素で使用される光導電性絶縁組成物は特に有機金属を含有する組成物であり、そのなかにはすべての無機光導電体、すなわち、例えば酸化亜鉛のような無機分子だけからなる光導電体は不存在である。なお、本願明細書で使用する“有機”なる用語は有機物質と半有機物質の両者を意味するものとして定義する。

この発明で使用される有機の集合光導電性絶縁組成物は有機増感染料及び電気絶縁性のフィルム形成性重合体材料を含んでいる。これらの組成物はいくつかの手法に従つて調製することができ、

このような手法としては例えばGramsらの米国特許第3615396号(1971年10月26日発行)に記載されているいわゆる“*dry first*”法をあげることができる。場合によつては、例えばGramsの米国特許第3615415号(1971年10月26日発行)に記載されているいわゆる“*shearing*”法によつてこれらの組成物を調製してもよい。この後者の方法(*shearing*法)はコーティングに先がけて光導電性組成物に高速剪断を作用させることを包含しており、そのため、先に引用したLightの米国特許第3615414号に開示されていたような引き続く溶媒処理を省略することができる。どの方法を採用したとしても、調製の済んだ集合組成物を適当な溶媒中でこの発明のポリアールアルカン光導電体と合して光導電体含有組成物を調製し、次にこの組成物を適当な支持体上に塗布して別々に同一とみなすことのできる多相組成物を調製する。このような多相組成物の不均質性は拡大条件下で観察した場合に一般に認められるものであり、拡

大しないでも肉眼で観察した場合にはこのような組成物は事実上光学的に透明にみえることもあり得る。巨視的に不均質性であることももちろんあり得ることである。不連続相中の染料含有集合体は主として約0.01~約2.5ミクロンの寸法範囲に含まれるものがふさわしい。

一般に、本願明細書に記載のよりにして形成される集合組成物は多相有機固体であり、染料及び重合体を含有する。この重合体は無定形のマトリックス、すなわち連続相を形成し、この連続相は溶液から区別されるものとして別個の不連続相を含有する。この不連続相は集合体の種(*species*)でもあり、この種は染料及び重合体から構成されてなる共通結晶性錯体(*cocrystalline complex*)である。

本願明細書において使用する“共通結晶性錯体”なる用語は結晶性の化合物、すなわち、分子の正規則列を三次元配列で行なわせるために単一結晶構造で共通的に結晶化せしめた染料及び重合体分子を含有する結晶性の化合物を指している。

本願明細書に記載のよりにして形成される集合組成物のもう1つの特徴的な性質はこのような組成物の放射線吸収最大特性の波長は同じような成分から作られている実質的に均質な染料-重合体固体の放射線吸収最大の波長から実質的に移動しているということである。この方法によつて形成される集合体の新しい吸収最大特性はその集合体に含まれる染料の相対的な量に依存するはずであり、従つてこの系に関しては必然的に飽和最大となるとは限らない。この発明の場合、集合体系の形成におけるこのような吸収最大の移動は一般に最低約10 nmの大きさである。もしも染料の混合物を使用する場合、ある染料は比較的長い波長方向への吸収最大の移動をひきよこすことがあり得、一方別の染料は比較的短い波長方向への吸収最大の移動をひきよこす。このような場合には拡大して観察することにより集合組成物の形成を一層容易に確認することが可能である。

これらの集合組成物の形成には増感染料及び電気絶縁性の重合体材料を使用する。一般に、この

ような組成物を形成するに当つてはピリリウム染料；ピリリウム、ビスピリリウム、テラピリリウム及びセレンピリリウム染料塩や縮合環系を有するピリリウム化合物の塩類、例えばベンゾピリリウム及びナフトピリリウム染料の塩類を含む；が有効である。これらの塩類から選ばれるものであつて有効なり得る染料は例えば Light の米国特許第3615414号に開示されている。

特色ある集合体を形成するに當つて特に有効な染料は次のような一般式によつて表わされるピリリウム染料塩である。



上式において、R5 及び R6 はそれぞれフェニル基を表わし、このフェニル基には炭素原子1〜約6個を有するアルキル基及び炭素原子1〜約6個を有するアルコキシ基から選ばれた少なくとも1個の置換基を有する置換されたフェニル基も含ま

れ、

R7 はアルキル基中に1〜6個の炭素原子を有するアルキルアミノ基で置換されたフェニル基を表わし、このフェニル基にはジアルキルアミノ基で置換されかつヘロアルキルアミノ基で置換されたフェニル基も含まれ、

Z は酸基、セレン又は陰電原子を表わし、そして

Z⁻ はアニオンを表わす。

集合組成物を形成するに當つて有効な重合体には多数の物質が含まれる。特に有効なものは電気絶縁性があつて繰り返し単位中にアルキリデンジアリーレン基を有しているフィルム形成性の重合体、例えば繰り返し単位中に下記の基を有しているような共重合体を含めた凝状重合体である。



上式において、R9 及び R10 は互いに独立して

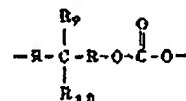
いる場合にはそれぞれ水素原子、炭素原子1〜約10個を有するアルキル基、例えばメチル基、エチル基、イソブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクタチル基、ノニル基、デシル基など（例えばトリフルオロメチル基などのような置換アルキル基を含む）、そして例えばフェニル基及びナフチル基のようをアリーレン基（例えばハロゲン原子、炭素原子1〜約6個を有するアルキル基などのような置換基を有する置換アリーレン基を含む）を表わし、一方結合している場合には飽和の環状炭化水素基を完成するに必要な炭素原子を表わし、この炭化水素基にはシクロアルカン類、例えばシクロヘキシル及びポリシクロアルカン類、例えばノルボルニルも含まれ、R9 及び R10 中に含まれる炭素原子の合計数は約19個までであり、

R8 及び R11 はそれぞれ水素、炭素原子1〜約5個を有するアルキル基あるいはハロゲン、例えばクロロ、ブromo、ヨードなどを表わし、そして

R12 は下記の群から選ばれた2個の基を表わす。



集合結晶を形成するに當つて有効な好ましい重合体は繰り返し単位中に下記のような基を有する塩水性のカーボネート重合体である。



上式において、どちらのRもフェニレン基を表わし、このフェニレン基にはハロゲン置換されたフェニレン基及びアルキル置換されたフェニレン基を表わし、さらにR9 及び R10 は前記定義に同じである。このような化合物は例えば米国特許第3028365号及び同第3317466号に開示されている。この説明を具現するに當つて、好ましくは繰り返し単位中にアルキリデンジアリー

レン基を有するポリカーボネート類、例えばビスフェノールAを使用して調製したものであつてこれにはジフェニルカーボネートと2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエステル交換によつて得られた重合体生成物が含まれる、が有効である。このような組成物は例えば次のような米国特許各号に開示されている。

Miller らの米国特許第2999750号(1961年9月12日発行)、Laakeoらの米国特許第3038874号(1962年6月12日発行)、Laakeoらの米国特許第3038879号(1962年6月12日発行)、Laakeoらの米国特許第3038880号(1962年6月12日発行)、Laakeoらの米国特許第3106544号(1963年10月8日発行)、Laakeoらの米国特許第3106545号(1963年10月8日発行)、そしてLaakeoらの米国特許第3106546号(1963年10月8日発行)。

ここでは広範囲のフィルム形成性ポリカーボネート樹脂が有効であるけれども、約0.5～約1.6

の固有粘度を有していることを特徴としている市販の重合体材料を使用した場合に完全に満足の結果が得られる。

この発明を具現するに当つて有効な物質のなかには例えば次のような重合体が含まれる。

第2表

番号	重合体材料
1	ポリ(4,4'-イソプロピリデン-ビス(2,2-シクロヘキシルジメチレン)カーボネート)
2	ポリ(エチレンジオキシ-3,3'-フェニレン)カーボネート)
3	ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン)カーボネート-ビス(2,2-ジフェニル)エーテル)
4	ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン)カーボネート)
5	ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン)カーボネート)
6	ポリ(4,4'-bis-2,2'-プロピリデンジフェニレン)カーボネート)
7	ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン)カーボネート-ビス(2,2'-ジフェニル)エーテル)
8	ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン)カーボネート-ビス(2,2'-ジフェニル)エーテル)
9	ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン)カーボネート)
10	ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン)カーボネート-1,4-フェニレンジオキシ)
11	ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン)カーボネート-1,3-フェニレンジオキシ)
12	ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン)カーボネート-4,4'-ジフェニル)
13	ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン)カーボネート-4,4'-ジフェニル)
14	ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン)カーボネート-4,4'-カルボニルジフェニル)
15	ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン)カーボネート-4,4'-エチレンジオキシ)
16	ポリ(4,4'-メチレンビス(2-メチル-2-フェニル)エーテル)カーボネート)
17	ポリ(1,1-(p-プロピルフェニル)エチリデン)ビス(1,4-フェニレンジオキシ)カーボネート)
18	ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン)カーボネート-4,4'-スルホニルジフェニル)
19	ポリ(4,4'-シクロヘキシル)デン(4-ジ
20	フェニレン)カーボネート)
21	ポリ(4,4'-イソプロピリデン)ビス(2-クロロフェニル)カーボネート)
22	ポリ(4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェニレン)カーボネート)
23	ポリ(4,4'-イソプロピリデン)ジベンジル-4,4'-イソプロピリデン)ジベンジル)
24	ポリ(4,4'-(1,2-ジメチルプロピリデン)-ジフェニレン)カーボネート)
25	ポリ(4,4'-(1,2,2-トリメチルプロピリデン)-ジフェニレン)カーボネート)
26	ポリ(4,4'-(1-(α-ナフチル)エチリデン)-ジフェニレン)カーボネート)
27	ポリ(4,4'-(1,3-ジメチルプロピリデン)-ジフェニレン)カーボネート)
28	ポリ(4,4'-(2-ノルボルニリデン)-ジフェニレン)カーボネート)
29	ポリ(4,4'-(ヘキサヒドロ-4,7-メタノイン)デン-5-イリデン)-ジフェニレン)カーボネート)

以下余白

上述のような幾合光導電性組成物を含有すると、
の熱分解の電子伝導率は光導電性組成物の分解後

あるいは溶解を必要とする時にバインダーと一

粉に混合し、次にそれを塗布するかさもなければ
 そのような材料を有する自立の層を形成させるこ
 とによつて調製することができる。要素の分光感
 度あるいは電子写真感度を変更するのに有効な補
 助的な物質をその要素の組成物に添加することが
 できるけれども、これはこのような物質の特殊的
 な効果をもたらすことが望ましい場合に限られる。
 必要に応じて、その他の重合体をビヒクル中に配
 合することもでき、そのようにすると例えば物理
 的な性質、例えば光導電性層の支持体に対する付
 着力等を変更することができる。このようにビヒ
 クルを付随的に含有している集合光導電性層を調
 製する技法は例えばC.L. Stephens の米国特許第
 3679407号(1972年7月25日発行)
 に記載されている。この発明の光導電性層はまた
 それが改良された電子写真感度を呈示するように
 有効量の増感化合物を添加することによつてそれ
 を増感することができる。

この発明の集合光導電性組成物及び要素中に配
 合するものであつて今ここに記載したようなポリ

アリールアルカン化合物の量は比較的広い範囲で
 変更することができる。集合光導電性組成物中で
 使用する場合、今ここに記載したポリアリールア
 ルカン化合物あるいはその混合物はその集合組成
 物の重量相中に含まれるべきであり、約1.0〜約
 60.0重量%、好ましくは約5.0〜約40.0重量
 %の範囲に含まれる量(集合光導電性層の乾燥重
 量を基準とする)で存在させることができる。上
 記したような好ましい範囲に含まれる量を適用し
 た場合に一般に最も良い結果が得られるけれども、
 場合によつてはそれよりも多量もしくは少量のポ
 リアリールアルカン化合物を集合光導電性組成物
 中で使用することもできる。

この発明の場合、上記した集合光導電性組成
 物組成物を含有する電子写真要素に加えてその他の
 有効な材料も存在する。例えば、溶媒に従つて、
 すなわち必要時あるいは所望時に光導電性化合物
 の分散液あるいは溶液をバインダと一緒に混合し、
 次に光導電体を含有する材料を塗布するかさもな
 ければそのような材料を有する自立のフィルムを

形成させることによつてこの発明の光導電性化合
 物を用いて“集合体を含まない”電子写真要素を
 調製することができる。同じように、当該技術分
 野において公知なその他の有効光導電体をこの発
 明の光導電体と組み合わせることもできる。この
 他に、要素の分光感度あるいは電子写真感度を改
 変するのに有効な補助的な物質をその要素の組成
 物に添加することができるけれども、これが可能
 となるのはそのような物質の特殊的な効果をひき
 出すことが望ましい場合である。

集合体を含まないこの発明の有機光導電性絶縁
 層、例えば物質を有機光導電性層はそれが改良さ
 れた電子写真感度を呈示するように有効量の増感
 化合物をそれに添加することによつて増感するこ
 とができる。この発明の光導電性化合物とともに
 有効性を増進する増感化合物は多数の物質のなか
 から選択することができ、このような物質には例
 えば下記のような物質が含まれる：

Van Allanらの米国特許第3230615号に
 開示されている、チアピリリウム染料材料及びセ

レナピリリウム染料塩を含めたピリリウム染料塩
 類：フルオレン類、例えば7,12-ジオキソ-13-
 ジベンゾ(a,b)フルオレン、5,10-ジオキソ-
 4a,11-ジアゾベンゾ(?)フルオレン、
 3,13-ジオキソ-7-オキサジベンゾ(i,g)
 フルオレンなど；米国特許第2610120号に
 記載されている種類の芳香族ニトロ化合物；米国
 特許第2670284号に開示されているものの
 ようなアントロン類；米国特許第2670286
 号に開示されているようなキノン類；米国特許第
 2670287号に開示されているようなベンゾ
 フェノン類；米国特許第3732301号に開示
 されているようなチアゾール類；酸；カルボン
 酸、例えばマレイン酸、ジクロロ酢酸、トリクロ
 ロ酢酸及びサリチル酸、スルホン酸及び燐酸；そ
 して種々の染料、例えばシアニン(カルボシアニ
 ンを含む)、ノロシアニン、ジアリールメタン、
 チアジン、アジン、オキサジン、キサンテン、フ
 タレイン、アクリジン、アゾ、アントラキノン染
 料など、そしてその混合物。この発明の化合物と

一緒に使用するのに好ましい増感剤は(i)セレントリウム塩及びテアトリウム塩を含めたトリウム塩類及び(ii)カルボンアニン染料を含めたアニン染料類から選ばれる。

以下余白

以下余白

利である。スピード感度の有効な向上を達成するために光導電体配合層に添加することのできる増感剤の量は広い範囲で変えることができる。最適な濃度は与えられたケース毎に異なり、使用される光導電体及び増感化合物の特性に応じて変化するであろう。一般に、フィルム形成性コーティング組成物の重量を基準にして約0.001〜約80重量部の濃度範囲で適当な増感剤を添加する場合にスピード感度の実質的な増加を達成することができ、約0.005〜約10重量部の量が最も典型的である。

この発明による集合体を含まない有機光導電性層を調製する際に使用するのに有利なバインダはフィルム形成性を有する疎水性の重合体バインダであり、このバインダは極めて高度の絶縁耐力及び良好な電気絶縁性を保有している。

これらの材料のなかでも一般的なものを列挙すると下記の通りである。

ト セラチン、セルロースエステル誘導体、例えばカルボキシ化セルロースのアルカルエステ

特開昭51-93224 (11)
集合体を含まない増感された有機光導電性組成物を形成するためにバインダ及び 有機光導電体と一緒に増感化合物を使用する場合には適当な量の増感剤をコーティング組成物と一緒に混合するのが一般的な手段である。このようにすると、十分な混合を経た後、増感化合物が塗布済みの層に均一に分布せしめられる。

しかしながら、この発明の具体例に一致してその他の増感剤配合方法あるいは増感剤の効果を適用することもできる。集合体を含まない有機光導電性層を調製する場合、光導電性物質を含有する層において紫外線放射線源に関して光導電性を付与するために増感化合物を使用することは不必要である。従つて、この発明の特定の光導電性層においては過ちばれた放射線源の特性に依存して増感剤が必要でなくなってくる。しかしながら、(ii)可視光線に関して光導電性を呈示する層を製造しかつ(i)その層の電気的なスピード（感度）を実質的に向上せしめるためには比較的に少量の増感剤が有効であるので一般に増感剤を使用するのが有

ル、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースなど。

5. 下記のものを含むビニル系樹脂

a. ポリビニルエーテル類、例えば酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルとクロトン酸との共重合体、酢酸ビニルとビニルアルコール及び高級脂肪族カルボン酸、例えばラウリン酸又はステアリン酸のエステルとの共重合体、ポリビニルステアレート、酢酸ビニルとマレイン酸との共重合体、ポリ(ビニルハロブリーレート)、例えばポリ(ビニル- α -ブロモベンゾエート- α -コピュルアセート)、ビニルブチラールとビニルアルコール及び酢酸ビニルとの三成分共重合体など。

b. 塩化ビニル及び塩化ビニリデン重合体、例えばポリ(ビニルクロリド)、塩化ビニルとビニルイソブチルエーテルとの共重合体、塩化ビニリデンとアクリロニトリルとの共重合体、塩化ビニル、酢酸ビニル及びビニルアル

- コールの三成分共重合体、ポリ(塩化ビニリデン)、塩化ビニル、酢酸ビニル及び無水マレイン酸の三成分共重合体、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体など。
- g. ステレン重合体、例えばポリステレン、コトロ化ポリステレン、ステレンとモノインブチルマレエートとの共重合体、ステレンとメタクリル酸との共重合体、ステレンとブタジエンとの共重合体、ジメチルイタコンエートとステレンとの共重合体、ポリメチルステレンなど。
- h. メタクリル酸エステル重合体、例えばポリ(アルキルメタクリレート)など。
- i. ポリオレフィン類、例えば塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ(イソブチレン)など。
- j. ポリ(ビニルエーテル)類、例えばポリ(ビニルブチレール)など、そして
- k. ポリ(ビニルアルコール)。
- また、下記のものを含む有意混合物
- a. 2,8-ジメチルナフテン及び2,2-ビス(4-ヒドロキシプロペン)のポリエステル、
 - b. ジフェニル-p,p'-ジスルホン酸及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリエステル、
 - c. 4,4'-ジカルボキシフェニルエーテル及び2,8-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリエステル、
 - d. 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びフタル酸のポリエステル、
 - e. ベンタエリトリール及びフタル酸のポリエステル、
 - f. 樹脂状のテルペン多環系酸、
 - g. 有機酸及びヒドロキノンのポリエステル、
 - h. ポリカスファイト、
 - i. ネオペンタグリコール及びイソフタル酸のポリエステル、
 - j. ポリチオカーボネート類を含むポリカーボネート類、例えば2,8-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリカーボネート、

- k. イソフタル酸、2,2-ビス[4-(4-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン及びエチレングリコールのポリエステル、
 - l. テレフタル酸、2,2-ビス[4-(4-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン及びエチレングリコールのポリエステル、
 - m. エチレングリコール、ネオペンタグリコール、テレフタル酸及びイソフタル酸のポリエステル、
 - n. ポリアミド類、
 - o. ケトン樹脂、そして
 - p. フェノール-ホルムアルデヒド樹脂。
- II. シリコン系樹脂
- V. ステレン-アルキド樹脂、シリコン-アルキド樹脂、ソーヤ-アルキド樹脂などを含有するアルキド樹脂
- VI. ポリアミド系
- VII. ペラフィン
- VIII. ミネラルワックス

この発明の光導電体を含むコーティング組

成物を調製するために有用な溶媒はそのコーティング組成物の各成分用の有機溶媒の多数を含むしている。

代表的な溶媒には下記のものが含まれる。

- 1) 芳香族系炭化水素類、例えばベンゼン、ナフタリンなど、これには置換された芳香族系炭化水素類、例えばトルエン、キシレン、メシチレンなども含まれる。
- 2) ケトン類、例えばアセトン、2-ブタノンなど。
- 3) ハロゲン化した脂肪族系炭化水素類、例えば塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレンなど。
- 4) 環状エーテル類を含むエーテル類、例えばテトラヒドロフラン、エチルエーテル。
- 5) 上記した化合物の混合物。

集合体を含まないこの発明の光導電性コーティング組成物を調製する場合、光導電体が最低で組成物の約10重量%に等しい量で存在している時に有効な結果が得られる。一般に、この発明で

用されるポリアリーールアルカン化合物が最初のものであるかあるいは組成物中で使用される唯一の光導電体である場合にはそのポリアリーールアルカン化合物は最終的に得られる光導電性組成物の乾燥重量を基準として最低約15重量%に等しい量で存在している。該化合物を含まないこの発明の光導電性組成物中に存在する光導電性材料の量の上限は該例に従つて最低で90重量%に至るまで広範囲に変えることができる。

この発明による集合及び非集合光導電性絶縁層の両者を塗布することができる適当な支持体材料には導電性を具えている種々の支持体のどれが含まれる。このような支持体としては例えば紙(20%以上の相対湿度で)、アルミニウム紙、金属箔、例えばアルミニウム箔、亜鉛箔など；金属プレート、例えばアルミニウム、銅、亜鉛、鉄及びびんつきプレート；漆塗金属箔、例えば紙の上かあるいは例えば酢酸セルロース、ポリスチレンなどのような常用の厚真フィルムベースの上に塗布した銀、ニッケル、アルミニウムを

ど、があげられる。ニッケルのような導電性材料は透明なフィルム支持体の上に十分に薄い層の形で真空蒸着させることができ、従つてこれを使用して調製した電子写真要素に対してこのような要素の片側から露光を施すことが可能になる。特に有効な導電性支持体は例えばポリ(エチレンテレフタレート)のような支持体材料の上に半導体(樹脂中に分散せしめられている)を含有する導電性層を塗布することによつて調製することができる。このような導電性層は絶縁用の隔壁層の有無に係らずどちらもTreveyの米国特許第3245833号(1966年4月12日発行)に記載されている。同じように、沸水マレイン酸のカルボキシエステルラクトンのナトリウム塩と酢酸ビニル重合体とから液相な導電性コーティングを調製することができる。このような種類に属する導電性層とそれらの層の製造を調製方法及び用法はMisekの米国特許第3007901号(1961年11月7日発行)及びSternmanらの米国特許第3262807号(1966年7月20

26日発行)に開示されている。

この発明による集合及び非集合光導電性組成物の両者を適当な支持体上に塗布するときのコーティングの厚みは広範囲に変えることができる。通常、この発明を具現するに当つては乾燥前において約10〜約300ミクロンの範囲に含まれるコーティングが有効である。コーティングの厚みの好ましい範囲は乾燥前において約50〜約150ミクロンの範囲に含まれるということが明るけれどもこの範囲の外側でも有効な結果を得ることはもちろん可能である。結果的に得られるコーティングの厚み(乾燥時)は好ましくは約2ミクロンであり約50ミクロンである。が、乾燥コーティングの厚みが約1〜約200ミクロンのときにも有効な結果を得ることができる。

この発明に従つて調製した光導電性要素を乾燥してしまつた後、光導電性層を必要とする公知の電子写真プロセスのいずれにおいてもそれらの光導電性要素を使用することができる。このようなプロセスの一つをあげるとゼログラフィ方式が

ある。このタイプの方式においては先ず電子写真要素を暗室で保持し、次にその要素をコロナ放電下に曝すことによつて全体的に静電気を帯電せしめる。この均一な電荷は光導電性層によつて保たれる。理由としては、この層に具わっている実質的な暗電導性、即ちすると、この層の導電性が暗室において低いこと、が考えられる。光導電性層の表面上に形成された静電荷は引き抜いて常用の露光装置を行なうことによつて、例えば密着プリント法によるかあるいは通常のレンズ投影法を利用することなどによつて選択露光を施すことによりその層の表面から選択的に消滅せしめる。このような作業を通じて光導電性層において静電像が作られる。このような手法に従つて装置の露光を行なうとある事項に基づいて静電荷のベターンが作られる。この“ある事項”というのは、光導電体に衝突した光子エネルギーは光導電領域における静電荷を特定の領域における照射の強度に比例して該部分から逸出せしめるという事実を指している。